

Accession Nbr :

2004-757966 [74]

Sec. Acc. CPI :

C2004-266034

Sec. Acc. Non-CPI :

N2004-598570

Title :

Laminated, biaxially oriented, clear polypropylene film with cold seal adhesive coating on outer surface, useful as packaging film, contains hydrocarbon resin in base layer

Derwent Classes :

A13 A17 A81 G03 P73

Patent Assignee :

(TREO-) TREFAN GERMANY GMBH & CO KG

Inventor(s) :

HANSOHN R; SPEITH-HERFURTH A

Nbr of Patents :

1

Nbr of Countries :

108

Patent Number :

 WO200490059 A1 20041021 DW2004-74 C09J-007/02 Ger 29p *

AP: 2004WO-EP03752 20040408

DSNW: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BW BY BZ CA CH CN
CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE EG ES FI GB GD GE GH GM HR
HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD
MG MK MN MW MX MZ NA NI NO NZ OM PG PH PL PT RO RU SC
SD SE SG SK SL SY TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VC VN YU ZA
ZM ZW

DSRW: AT BE BG BW CH CY CZ DE DK EA EE ES FI FR GB GH GM
GR HU IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PL PT RO SD SE SI SK SL
SZ TR TZ UG ZM ZW

Priority Details :

2003DE-1016621 20030411

IPC s :

C09J-007/02 B32B-027/06 B32B-027/32

Abstract :

WO200490059 A

NOVELTY - In laminated, biaxially oriented, clear polypropylene films of a base layer and at least a first top layer, the base layer contains a hydrocarbon resin and the top layer has a cold-seal adhesive coating on its outer surface.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for production of the film by coating the biaxially oriented film with a cold-seal adhesive in the gravure process.

USE - Biaxially oriented polypropylene film is used as packaging film for various applications.

ADVANTAGE - Good adhesion to a cold seal adhesive and a good seal are obtained without impairing the other required properties of the film, such as high gloss, freedom from optical defects (fish-eyes, blisters), free running through high-speed packaging machines and little haze. (Dwg.0/0)

Manual Codes :

CPI: A04-G03E1 A07-A02D A11-B02A A11-B05 A12-P01A G03-B03

Update Basic :

2004-74

Update Basic (Monthly) :

2004-11

BIAXIALLY ORIENTED POLYPROPYLENE FILM WITH COLD SEALING
ADHESIVE

The present invention relates to a polypropylene film having a coating made of cold sealing adhesives, which has very good sealing properties.

Biaxially oriented polypropylene films (boPP) are currently used as packaging films in greatly varying applications. Polypropylene films are distinguished by advantageous usage properties such as high transparency, gloss, barriers to water vapor, good printability, rigidity, puncture resistance, etc. Sealing methods are used for manufacturing a package from these films, in which the outer layers of the films are stuck together using pressure and elevated temperature (hot sealing). For packaging temperature-sensitive products, cold sealing layers are used, which stick together at room temperature under only pressure. Cold sealing adhesives of this type are based on natural or synthetic latex compositions, which are applied to an outer film surface. The diametrically opposite side may not stick to or block with the cold sealing adhesive during winding of the film thus coated and is therefore generally referred to as the release side. To ensure adequate release properties of this side, frequently, a suitable lacquer is applied or it is laminated against a release film.

Adding additives to the film, which prevent sticking of the cold sealing layer to the diametrically opposite surface, is also known. These measures have the disadvantage that the sealing properties of the cold sealing adhesive layer may be impaired.

Furthermore, it is known that a rough surface structure of the cold sealing side is advantageous for good

anchoring of the cold sealing layer on the film surface. Therefore, opaque films having a vacuole-containing layer or having a pigmented layer are frequently used for these applications, which have greater surface roughness than transparent films due to the vacuoles or the pigments. For some applications, however, the high transparency of the polypropylene films is to be maintained. For these types, good anchoring of the cold sealing layer is especially critical.

Various films have been suggested in the related art which may be advantageously provided with a cold sealing adhesive coating. US 5,482,780 describes a film having good adhesion in relation to cold sealing adhesives, which simultaneously has good release properties on the diametrically opposite side. The film is multilayered and has two cover layers on the base layer, which is made of polypropylene. The release cover layer comprises a blend which contains an ethylene-propylene copolymer which has a low ethylene content of 2 to 8%. The second component of the blend is an ethylene-butylene copolymer which contains 0.5 to 6% ethylene. A non-migrating lubricant is added to this side. The diametrically opposite cover layer, which is coated with the cold sealing adhesive, is synthesized from an ethylene-propylene copolymer which is corona treated to improve the cold sealing adhesive adhesion. The adhesion of the cold sealing adhesive and the sealing properties of the cold sealing adhesive are in need of improvement.

US 6,022,612 also describes a multilayered biaxially oriented polypropylene film having a cover layer for cold sealing coatings. This cover layer is made of a blend of polyolefin and a block copolymer. Block copolymers are, for example, styrene-isoprene-styrene

block copolymers or styrene-butadiene-styrene block copolymers. This cover layer has a matte appearance, but good adhesion of the cold sealing adhesive. Because of the cover layer mixture, the films have elevated turbidity, which is not accepted for all applications.

US 5,981,047 also describes a matte film for cold sealing adhesive applications. The film has a release cover layer, which is synthesized from a blend. An essential component of this blend is an ethylene-butylene copolymer.

US 6,074,731 describes a multilayered film having a cover layer for cold sealing coatings, which comprises a blend of two components. One component of the blend is an HDPE. The second blend component is a polyisobutylene. These cover layers are to have good adhesion in relation to cold sealing adhesives.

The object of the present invention is to provide a biaxially oriented polypropylene film which is especially well suitable for cold sealing adhesive applications. The film is to have a surface which may be provided with a cold sealing adhesive and has good adhesion in relation to the cold sealing adhesive. Furthermore, the cold sealing adhesive is to have good sealing strength in relation to itself.

Other film properties which are required in regard to the use as a packaging film may not be influenced disadvantageously. The film is to have high gloss, no visual defects in the form of pinholes or bubbles, interference-free running on rapidly running packaging machines, and low film turbidity.

This object is achieved by a multilayered transparent biaxially oriented polypropylene film made of a base layer and at least one first cover layer, whose

characterizing features are that the base layer contains a hydrocarbon resin and the surface of the first cover layer has a cold sealing adhesive coating.

The base layer of the film generally contains 80 to < 100 weight-percent, particularly 85 to 95 weight-percent propylene polymer, in relation to the base layer in each case.

In general, the propylene polymer contains at least 90 weight-percent, preferably 94 to 100 weight-percent, particularly 98 to 100 weight-percent propylene. The corresponding comonomer content of at most 10 weight-percent, or 0 to 6 weight-percent, or 0 to 2 weight-percent, respectively, generally comprises ethylene, if it is present. The specifications in weight-percent each relate to the propylene polymer.

Isotactic propylene homopolymers having a melting point of 140 to 170°C, preferably 155 to 165°C, and a melt-flow index (measurement DIN 53 735 at 21.6 N load and 230°C) of 1.0 to 10 g/10 minutes, preferably 1.5 to 6.5 g/10 minutes, are preferred. The n-heptane-soluble component of the polymers is generally 1 - 10 weight-percent, preferably 2 - 5 weight-percent, in relation to the starting polymers. The molecular weight distribution of the propylene polymers may vary within wide limits. The ratio of the weight mean M_w to the numerical mean M_n is generally between 1 and 15.

It is essential to the present invention that the base layer contains a hydrocarbon resin (also referred to as a "hard resin" in English), preferably in a quantity of 5 to 20 weight-percent, particularly 8 to 15 weight-percent, in relation to the weight of the base layer.

In principle, synthetic resins or resins of natural origin, which are generally partially or completely hydrogenated, come into consideration as hydrocarbon resins. The softening point of the resins is generally above 80°C (measured according to DIN 1995-U4 and/or ASTM E-28), such resins having a softening point of 100 to 180°C, particularly 110 to 160°C, being preferred. In general, the hydrocarbon resins have a mean molecular weight M_n between 500 and 2500 (M_w 500 to 3000) and therefore differ from long-chain high molecular weight polymers, whose M_w (weight mean) is generally in the magnitude of 10,000 to multiples of 100,000. In addition, resins are amorphous substances which are glass-like and brittle at room temperature, because of which they are also referred to as hard resins. Because of these characteristics, resins of polymers, particularly of propylene polymers, polyethylenes, and similar high molecular weight substances, are different. For the purposes of the present invention, resins having a M_w of 600 to 1200 and a softening point of 100 to 140°C are particularly preferred.

As defined in the present invention, hydrocarbon resins include, for example, petroleum resins, styrene resins, cyclopentadiene resins, and terpene resins (these resins are described in Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie [Encyclopedia of Technical Chemistry], 4th edition, Volume 12, pages 525 through 555).

The petroleum resins are those hydrocarbon resins which are manufactured through polymerization of deep-decomposed petroleum materials in the presence of a catalyst. These petroleum materials typically contain a mixture of resin-producing substances such as styrene, methylstyrene, vinyl toluene, indene, methyl indene, butadiene, isoprene, piperylene, and pentylene. The

styrene resins are homopolymers of styrene or copolymers of styrene with other monomers such as methylstyrene, vinyl toluene, and butadiene. The cyclopentadiene resins are cyclopentadiene homopolymers or cyclopentadiene copolymers, which are obtained from coal tar distillates and decomposed petroleum gas. These resins are manufactured by keeping the materials which contain cyclopentadiene at high temperature for a long time. Dimers, trimers, or oligomers may be obtained as a function of the reaction temperature.

The terpene resins are polymers of terpenes, i.e., hydrocarbons of the formula $C_{10}H_{16}$, which are contained in almost all ethereal oils or oily resins of plants, and phenol-modified terpene resins. Pinene, α -pinene, dipentene, limonene, myrcene, camphene, and similar terpenes are to be cited as special examples of the terpenes. The hydrocarbon resins may also be modified hydrocarbon resins. The modification is generally performed through reaction of the raw materials before polymerization, by introducing special monomers, or through reaction of the polymerized product, hydrogenation or partial hydrogenation particularly being performed.

In addition, styrene homopolymers, styrene copolymers, cyclopentadiene homopolymers, cyclopentadiene copolymers, and/or terpene polymers having a softening point of above 135°C in each case are additionally used as the hydrocarbon resins (for the unsaturated polymers, the hydrogenated product is preferred). The cyclopentadiene polymers having a softening point of at least 140°C or copolymers made of α -methylstyrene and vinyl toluene having a softening point of 120 to 150°C are very especially preferably used in the base layer.

In addition to the component of resin essential to the present invention, the base layer may contain typical additives, preferably neutralization agents and stabilizers, as well as possibly additional antistatic agents and/or lubricants in the particular effective quantities, no vacuole-initiating fillers or pigments being added to the base layer, however, since the base layer is to be transparent.

Preferred antistatic agents are alkali-alkanesulfonates and/or the essentially straight-chain and saturated aliphatic, tertiary amines having an aliphatic residue having 10 to 20 carbon atoms, which are substituted by ω -hydroxy-(C₁-C₄)-alkyl groups, N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-alkyl amines having 10 to 20 carbon atoms, preferably 12 to 18 carbon atoms, in the alkyl residue being especially suitable. The effective quantity of antistatic agent is in the range from 0.05 to 0.5 weight-percent. Furthermore, glycerin monostearate may be used as an antistatic agent in a quantity of 0.03% to 0.5%.

Lubricants are higher aliphatic acid amides, higher aliphatic acid esters, waxes, and metal soaps. The effective quantity of lubricant is in the range from 0.01 to 3 weight-percent, preferably 0.02 to 1 weight-percent. The addition of higher aliphatic acid amides in the range from 0.01 to 0.25 weight-percent in the base layer is especially suitable. A particularly suitable aliphatic acid amide is erucic acid amide.

The typical stabilizing compounds for ethylene, propylene, and other α -olefin polymers may be used as stabilizers. The quantity added is between 0.05 and 2 weight-percent. Phenolic stabilizers, alkaline/alkaline earth stearates, and/or alkali/alkaline earth carbonates are especially suitable. Phenolic

stabilizers are preferred in a quantity from 0.1 to 0.6 weight-percent, particularly 0.15 to 0.3 weight-percent, and having a molar mass of more than 500 g/mole. Pentaerythrityl-tetrakis-3-(3,5-di-tertiary butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionate or 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tertiary butyl-4-hydroxy benzyl) benzol are especially advantageous.

Neutralization agents are preferably dihydrotalcite, calcium stearate, and/or calcium carbonate of a mean particle size of at most 0.7 μm , an absolute particle size of less than 10 μm , and a specific surface area of at least 40 m^2/g .

The above specifications in percent each relate to the weight of the base layer.

The polypropylene film according to the present invention comprises at least one cover layer, generally made of propylene polymers. Propylene homopolymers or propylene mixed polymers which predominantly contain propylene are suitable. In general, the cover layer contains at least 80 weight-percent, preferably 85 to 100 weight-percent, particularly 95 to <100 weight-percent propylene polymers, in relation to the weight of the cover layer.

Isotactic propylene homopolymers generally have a melting point of 140 to 170°C, preferably 155 to 165°C, and a melt-flow index (measurement DIN 53 735 at 21.6 N load and 230°C) of 1.0 to 10g/10 minutes, preferably from 1.5 to 6.5 g/10 minutes. The n-heptane-soluble component of the propylene homopolymers is generally 1 to 10 weight-percent, preferably 2-5 weight-percent, in relation to the starting polymer.

Propylene mixed polymers predominantly contain propylene units, preferably in a quantity of at least 80 weight-percent, in relation to the propylene copolymer or propylene terpolymer. Butylene or ethylene are preferred as the comonomers, whose proportion is accordingly up to 20 weight-percent. Examples of preferred propylene copolymers or propylene terpolymers are random ethylene-propylene copolymers having an ethylene content of 1 to 10 weight-percent, preferably 2.5 to 8 weight-percent, or random propylene-butylene-1 copolymers having a butylene content of 2 to 25 weight-percent, preferably 4 to 20 weight-percent, each in relation to the total weight of the copolymer, or random ethylene-propylene-butylene-1 terpolymers having an ethylene content of 1 to 10 weight-percent, preferably 2 to 6 weight-percent, and a butylene-1 content of 2 to 20 weight-percent, preferably 4 to 20 weight-percent, each in relation to the total weight of the terpolymer, or a blend or a mixture made of the cited propylene copolymers or propylene terpolymers, a blend made of an ethylene-propylene-butylene-1 terpolymer and a propylene-butylene-1 copolymer having an ethylene content of 0.1 to 7 weight-percent and a propylene content of 50 to 90 weight-percent and a butylene-1 content of 10 to 40 weight-percent, each in relation to the total weight of the polymer blend, being especially preferred.

The copolymers and/or terpolymers described above, which are used in the cover layer, generally have a melt-flow index of 1.5 to 30 g/10 minutes, preferably from 3 to 15 g/10 minutes. The melting point is in the range from 120 to 140°C. The blend of copolymers and terpolymers described above has a melt-flow index of 5 to 9 g/10 minutes and a melting point of 120 to 150°C. All melt-flow indices specified above were measured at 230°C and a force of 21.6 N (DIN 53 735).

If necessary, the additives described above for the base layer may be added to the cover layer, of which antistatic agents, neutralization agents, and/or stabilizers, as well as antiblocking agents, are preferred. The specifications in weight-percent then relate correspondingly to the weight of the cover layer.

Suitable antiblocking agents are inorganic accessory agents such as silicon dioxide, calcium carbonate, magnesium silicate, aluminum silicate, calcium phosphate, and the like and/or incompatible organic polymers such as polyamides, polyesters, polycarbonates, and the like, benzoguanamine-formaldehyde polymers, silicon dioxide, and calcium carbonate being preferred. The effective quantity of antiblocking agent is in the range from 0.1 to 2 weight-percent, preferably 0.1 to 0.8 weight-percent. The mean particle size is between 1 and 6 μm , particularly 2 and 5 μm , particles having a spherical shape, as described in EP-A-0 236 945 and DE-A-38 01 535, being especially suitable.

It has been found that a resin-modified film may be used especially advantageously for coating with cold sealing adhesive. The adhesion of the cold sealing adhesive to the surface of the cover layer is significantly improved by the modification of the base layer using a hydrocarbon resin. The seal seam strength of the cold sealing adhesive is also significantly greater than in films without hydrocarbon resin added. Although the use of resins for modifying film properties is known per se, it was surprising that resin-modified films of this type have better cold sealing adhesive adhesion and sealing.

The film according to the present invention comprises at least the base layer described above and a first cover layer, which is provided with cold sealing adhesive in the use according to the present invention. In general, the diametrically opposite surface of the film must have a release effect in relation to the cold sealing adhesive, so that the cold sealing adhesive does not stick to this second surface during winding of the film into a roll, for example. This release may be implemented by a second diametrically opposite cover layer, for example, in which the release in relation to the cold sealing adhesive is ensured through a suitable formulation, for example, by adding wax. However, it is also possible to provide the surface of the diametrically opposite second cover layer or the surface of the base layer with a release lacquer or to laminate this surface against a further release film. Suitable release layers or technologies are known in the related art.

In a preferred embodiment, a second cover layer is applied to the diametrically opposite surface of the base layer, the construction, thickness, and composition of a second cover layer being selected independently from the first cover layer already provided. The second cover layer may be synthesized in principle from the same propylene polymers described for the first cover layer, or if necessary other polyolefinic polymers and polymer mixtures may also be selected.

The thickness of the first cover layer(s) is generally greater than 0.1 μm and is preferably in the range from 0.3 to 3 μm , particularly 0.4 to 1.5 μm . The thickness of the second cover layer is in a similar order of magnitude, preferably 0.5 to 2 μm . The total thickness of the polypropylene film according to the present

invention may vary within wide limits and depends on the intended use. It is preferably 4 to 60 μm , particularly 5 to 30 μm , preferably 6 to 25 μm , the base layer corresponding to the difference between the total film thickness and the thickness of the cover layers.

According to the present invention, the film is provided with cold sealing adhesive on the surface of the first cover layer. Cold sealing adhesive layers differ in principle from hot sealing layers in that the sealing is performed at room temperature only through the application of pressure. The packaged product therefore does not experience any temperature stress. The cold sealing adhesive does not require activation by water, solvent, or heat. Cold sealing adhesives are known per se in the related art and are based, for example, on synthetic or artificial latex or rubber, polyurethane, or acrylic polymers. These substances are applied to the film surface from suitable, possibly aqueous solutions. All typical application methods for cold sealing adhesives are suitable, such as gravure printing. Numerous patent specifications describe cold sealing adhesives and improved compositions and the corresponding application methods; for example, in US 3,740,366, US 3,299,010, US 4,012,560, US 4,387,172, US 4,889,884, US 4,902,370, 4,810,745, US 4,902,370, or US 4,851,459. Depending on the intended application, the cold sealing adhesive may be applied in sections or over the entire area. If necessary, the surface of the cover layer to be coated may be pretreated using corona, flame, or plasma to improve the cold sealing adhesive adhesion before the application of the adhesive.

Furthermore, the present invention relates to a method for manufacturing the polypropylene film according to

the present invention according to coextrusion methods known per se.

In the framework of this method, the melts corresponding to the layers of the film are coextruded through a sheet die, the film thus obtained is drawn off to solidify on one or more roll(s), the film is subsequently biaxially stretched (oriented), the biaxially stretched film is thermally fixed and possibly corona or flame treated on the surface layer provided for treatment.

Biaxial stretching (orientation) is performed sequentially, sequential biaxial stretching, in which stretching is first performed longitudinally (in the machine direction) and then transversely (perpendicular to the machine direction), being preferred.

Firstly, as is typical in coextrusion methods, the polymer and/or the polymer mixture of the individual layers is compressed and liquefied in an extruder, the possibly added additives already able to be contained in the polymer and/or in the polymer mixture. The melts are then extruded simultaneously through a sheet die, and the extruded multilayered film is drawn off on one or more draw-off rolls, so that it cools and solidifies.

The film thus obtained is then stretched longitudinally and transversely to the extrusion direction, which results in orientation of the molecular chains. The longitudinal stretching is expediently performed with the aid of two rolls running at different speeds corresponding to the desired stretching ratio and the transverse stretching is performed with the aid of a corresponding tentering frame. The longitudinal stretching ratios are in the range from 4 to 8,

preferably 5 to 6. The transverse stretching ratios are in the range from 5 to 10, preferably 7 to 9.

The biaxial stretching of the film is followed by its thermal fixing (heat treatment), the film being held approximately 0.1 to 10 seconds long at a temperature of 100 to 160°C. The film is subsequently wound up in a typical way using a winding device.

It has been shown to be especially favorable to keep the draw-off roll or rolls, through which the extruded film is cooled and solidified, at a temperature from 10 to 100°C, preferably 20 to 50°C, through a heating and cooling loop.

The temperatures at which longitudinal and transverse stretching is performed may vary in a relatively broad range and depend on the desired properties of the film. In general, the longitudinal stretching is preferably performed at 80 to 150°C and the transverse stretching is preferably performed at 120 to 170°C.

One or both surfaces of the film is/are preferably corona or flame treated according to one of the known methods after the biaxial stretching. The treatment intensity is generally in the range from 37 to 50 mN/m, preferably 39 to 45 mN/m.

In the corona treatment, the procedure is expediently that the film is guided between two conductor elements used as electrodes, such a high voltage, usually AC voltage (approximately 5 to 20 kV and 5 to 30 kHz) being applied between electrodes that spray or corona discharges may occur. Through the spray or corona discharge, the air above the film surface is ionized and reacts with the molecules of the film surface, so

that polar intercalations arise in the essentially non-polar polymer matrix.

For a flame treatment using polarized flame (compare US-A-4,622,237), an electrical DC voltage is applied between a burner (negative pole) and a cooling roll. The level of the applied voltage is between 400 and 3000 V, and is preferably in the range from 500 to 2000 V. The ionized atoms receive elevated acceleration due to the applied voltage and hit the polymer surface with greater kinetic energy. The chemical bonds within the polymer molecules are broken more easily, and the radical formation occurs more rapidly. The thermal strain of the polymers is much less in this case than in standard flame treatment, and films may be obtained in which the sealing properties of the treated side are even better than those of the untreated side.

The following measurement methods were used to characterize the raw materials and the films:

Melt-flow index

The melt-flow index was measured according to DIN 53735 at 21.6 N load and 230°C.

Melting point

DSC measurement, maximum of the melting curve, heating speed 20°C/minute.

Turbidity

The turbidity of the film was measured according to ASTM-D 1003-52.

Gloss

The gloss was determined according to DIN 67 530. The reflector value was measured as the optical characteristic for the surface of the film. The angle

of incidence was set at 60° or 85° in accordance with the standards ASTM-D 523-78 and ISO 2813. A light beam is incident on the flat testing surface at the set angle of incidence and is reflected and/or scattered by the surface. The light beams incident on the photoelectronic receiver are displayed as a proportional electrical variable. The measured value is dimensionless and must be specified with the angle of incidence.

Surface tension

The surface tension was determined via the ink method according to DIN 53364.

Friction

The friction was measured according to DIN 53375.

Viscosity

The viscosity was determined according to DIN 53018, and/or according to DIN 53019.

Cold sealing seam strength

To determine the cold sealing seam strength, two surfaces coated with cold sealing adhesive were "sealed" with one another. For this purpose, two 15 mm wide film strips were laid one on top of another and pressed in a sealing device HSG from Brugger at room temperature and a sealing time of 0.5 seconds and a sealing pressure of 30 N/cm². Subsequently, the two strips were pulled apart according to the T-peel method. In this case, the force-path diagram during peeling was measured in a typical way. The maximum force before the tearing of the sealed sample was specified as the initial tearing strength.

Cold sealing layer anchoring

The anchoring of the cold sealing layer on the film surface was investigated using an adhesive strip test. For this purpose, an adhesive tape (e.g., from Scotch) was pressed onto the cold sealing layer. Subsequently, in a tensile testing machine, the adhesive tape was pulled off of the film coated with cold sealing adhesive again, the force-path diagram during pulling off being measured in a typical way. In the event of complete transfer of the cold sealing adhesive layer to the adhesive tape, the force which is necessary to pull off the adhesive tape and cold sealing layer corresponds to the anchoring of the cold sealing layer.

The present invention will now be explained on the basis of examples:

Example 1

A transparent three-layered film having cover layers on both sides having a total thickness of 20 μm was manufactured through coextrusion and subsequent step-by-step orientation in the longitudinal and transverse directions. The cover layers had a thickness of 0.6 μm each.

Base layer

87.79 weight-percent isotactic propylene homopolymer having a melting point of 163°C and a melt-flow index of 3.4 g/10 minutes.

12.0 weight-percent hydrocarbon resin having a softening point of 120°C and a mean molecular weight M_w of 1000

0.15 weight-percent N, N-bis-ethoxy alkylamine (antistatic agent)

0.06 weight-percent erucic acid amide

Cover layer 1:

approximately

99.67 weight-percent random ethylene-propylene-butylene terpolymer having an ethylene content of 3 weight-percent and a butylene content of 7 weight-percent (remainder propylene)

0.33 weight-percent SiO_2 as an antiblocking agent having a mean particle size of 2 μm

Cover layer 2:

approximately

99.37 weight-percent random ethylene-propylene copolymer having an ethylene content of approximately 4.5 weight-percent and a softening point of approximately 130°C

0.33 weight-percent SiO_2 as an antiblocking agent having a mean particle size of 2 μm

0.30 weight-percent polyethylene wax having a mean molecular weight M_n of 1000

The manufacturing conditions in the individual method steps were:

Extrusion: temperatures base layer:

260°C

cover layers:

240°C

temperature of the draw-off roll:

20°C

Longitudinal stretching: temperature:

110°C

longitudinal stretching ratio:

5.5

Transverse stretching: temperature:

160°C

transverse stretching ratio:

9

Fixing:

temperature:

140°C

convergence:

20%

The transverse stretching ratio $\lambda_0 = 9$ is an effective value. This effective value is calculated from the final film width B, reduced by twice the border strip width b, divided by the width of the longitudinally-stretched film C, also reduced by twice the border strip width b.

Example 2

A film was manufactured as described in Example 1. In contrast to Example 1, the resin content in the base layer was reduced from 12 to 8 weight-percent. The remaining composition and the manufacturing conditions were not changed in relation to Example 1.

Comparative Example 1

A film was manufactured as described in Example 1. In contrast to Example 1, the film now contained no hydrocarbon resin in the base layer. The remaining composition and the manufacturing conditions were not changed in relation to Example 1.

All films according to the examples and the comparative example were coated in the gravure printing method on the surface of cover layer 1 with a cold sealing adhesive C2881 from Bostik Findley. The properties of the films according to the examples and the comparative example are summarized in the following table:

Table

Example	Resin content in base layer weight- percent	Anchoring of the cold sealing adhesive N/15 mm	Sealing strength N/15 mm
---------	---	--	--------------------------------

B1	12	4.5	4.3
B2	8	4.3	4.3
VB1	0	3.5	3.0

B = example; VB = comparative example

PATENT CLAIMS

1. A multilayered transparent biaxially oriented polypropylene film made of a base layer and at least one first cover layer, characterized in that the base layer has a hydrocarbon resin and the cover layer has a cold sealing adhesive coating on its outer surface.
2. The polypropylene film according to Claim 1, characterized in that the base layer contains an isotactic polypropylene having a melting point of 155 - 165°C.
3. The polypropylene film according to Claim 1 and/or 2, characterized in that the base layer contains the hydrocarbon resin in a quantity of 5 to 20 weight-percent, in relation to the weight of the base layer.
4. The polypropylene film according to one or more of Claims 1 through 3, characterized in that the hydrocarbon resin contains a non-hydrogenated styrene polymer, a methylstyrene-styrene copolymer, a pentadiene and/or cyclopentadiene copolymer, an α -pinene or β -pinene polymer, colophony or colophony derivatives or terpene polymers and hydrogenated compounds thereof, and/or a hydrated α -methylstyrene-vinyl toluene copolymer or possibly mixtures thereof.
5. The polypropylene film according to one or more of Claims 1 through 4, characterized in that the hydrocarbon resin has a softening point of 100 to 160°C.

6. The polypropylene film according to one or more of Claims 1 through 5,
characterized in that the first cover layer is synthesized from isotactic propylene homopolymers, propylene copolymers, or propylene terpolymers or mixtures of these polymers, the propylene copolymers and terpolymers having a propylene content of at least 80 weight-percent in relation to the polymer.
7. The polypropylene film according to one or more of Claims 1 through 6,
characterized in that the surface of the first cover layer is pretreated using corona, plasma, or flame.
8. The polypropylene film according to one or more of Claims 1 through 7,
characterized in that a second cover layer made of polyolefinic polymers is applied to the diametrically opposite surface of the base layer.
9. The polypropylene film according to one or more of Claims 1 through 8,
characterized in that a release layer is applied to the surface diametrically opposite the first cover layer as the outer layer, whose surface has a low adhesion in relation to cold sealing coatings.
10. The polypropylene film according to one more of Claims 1 through 9,
characterized in that the release layer is a release lacquer, a release film, or a second coextruded cover layer.

11. The polypropylene film according to one or more of Claims 1 through 10,
characterized in that the base layer contains an antistatic agent, preferably tertiary aliphatic amine.
12. The polypropylene film according to one or more of Claims 1 through 11,
characterized in that all layers of the film contain neutralization agents and stabilizers.
13. The polypropylene film according to one or more of Claims 1 through 12,
characterized in that the first cover layer contains antiblocking agent.
14. A method for manufacturing a polypropylene film according to one of Claims 1 through 13,
characterized in that the coating of the biaxially oriented film with the cold sealing adhesive is performed in the gravure printing method.

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Oktober 2004 (21.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/090059 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09J 7/02**,
B32B 27/32, 27/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003752

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. April 2004 (08.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 16 621.1 11. April 2003 (11.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **TREOFAN GERMANY GMBH & CO. KG**
[DE/DE]; Bergstrasse, 66539 Neunkirchen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SPEITH-HER-
FURTH, Angela** [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Strasse 12,
63329 Egelsbach (DE). **HANSOHN, Robert** [DE/DE];
Am Marktplatz 13, 66459 Kirkel (DE).

(74) Anwalt: **LUDERSCHMIDT, SCHÜLER & PARTNER**;
John-F.-Kennedy-Strasse 4, 65189 Wiesbaden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **BIAXIALLY ORIENTED POLYPROPYLENE FILM WITH COLD SEALING ADHESIVE**

(54) Bezeichnung: **BIAXIAL ORIENTIERTE POLYPROPYLENFOLIE MIT KALTSIEGELKLEBER**

(57) Abstract: The invention relates to a multilayered biaxially oriented polypropylene film with a resin-containing base layer and at least one first covering layer having a cold sealing adhesive coating on its outer surface.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegenden Erfindung betrifft eine mehrschichtige biaxial orientierte Polypropylenfolie mit einer harzhaltigen Basisschicht und mindestens einer ersten Deckschicht, die auf ihrer äusseren Oberfläche eine Kalsiegelkleberbeschichtung aufweist.

WO 2004/090059 A1

Biaxial orientierte Polypropylenfolie mit Kaltsiegelkleber

Die Erfindung betrifft eine Polypropylenfolie mit einer Beschichtung aus Kaltsiegelklebern, die sehr gute Siegeleigenschaften aufweist.

Biaxial orientierte Polypropylenfolien (boPP) werden heute als Verpackungsfolien in den verschiedensten Anwendungen eingesetzt. Polypropylenfolien zeichnen sich durch viele vorteilhafte Gebrauchseigenschaften wie eine hohe Transparenz, Glanz, Barriere gegen Wasserdampf, gute Bedruckbarkeit, Steifigkeit, Durchstoßfestigkeit etc. aus. Zur Herstellung einer Verpackung aus diesen Folien werden Siegelverfahren eingesetzt, bei denen mittels Druck und erhöhter Temperaturen die Außenschichten der Folien verklebt werden (Heißsiegelung). Für die Verpackung temperaturempfindlicher Güter kommen Kaltsiegelschichten zum Einsatz, die nur unter Druck bei Raumtemperatur verkleben. Derartige Kaltsiegelkleber basieren auf natürlichen oder synthetischen Latex-Zusammensetzungen, die auf eine äußere Folienoberfläche aufgetragen werden. Die gegenüberliegende Seite darf beim Aufwickeln der so beschichteten Folie nicht mit dem Kaltsiegelkleber verkleben oder verblocken und wird daher im allgemeinen als Release-Seite bezeichnet. Zur Sicherstellung hinreichender Release-Eigenschaften dieser Seite wird häufig ein geeigneter Lack aufgetragen oder gegen eine Releasefolie laminiert.

Es ist auch bekannt der Folie Additive zu zusetzen, die ein Verkleben der Kaltsiegelschicht mit der gegenüberliegenden Oberfläche verhindern. Diese Maßnahmen haben den Nachteil, daß die Siegeleigenschaften der Kaltsiegelkleberschicht beeinträchtigt werden können.

Des weiteren ist bekannt, daß eine raue Oberflächenstruktur der Kaltsiegelseite vorteilhaft für eine gute Verankerung der Kaltsiegelschicht auf der Folienoberfläche ist. Daher werden für diese Anwendungen häufig opake Folien mit einer vakuolenhaltigen Schicht oder mit einer pigmentierten Schicht eingesetzt, welche durch die Vakuolen oder die Pigmente eine größere Oberflächenrauheit als transparente Folien aufweisen. Für einige Anwendungen soll jedoch die hohe Transparenz der Polypropylenfolien erhalten bleiben. Für diese Typen ist die gute Verankerung der Kaltsiegelschicht besonders kritisch.

Im Stand der Technik werden verschiedene Folien vorgeschlagen, die vorteilhaft mit einer Kaltsiegelkleberbeschichtung versehen werden können. US 5,482,780 beschreibt eine Folie mit guter Haftung gegenüber Kaltsiegelklebern, die gleichzeitig auf der gegenüberliegenden Seite gute Release Eigenschaften aufweist. Die Folie ist mehrschichtig und hat auf der Basisschicht aus Polypropylen zwei Deckschichten. Die Release-Deckschicht besteht aus einem Blend, welches ein Ethylen-Propylen-Copolymer enthält, welches einen geringen Ethylengehalt von 2 bis 8 % aufweist. Die zweite Komponente des Blends ist ein Ethylen-Butylen Copolymer welches 0,5 bis 6 % Ethylen enthält. Dieser Seite ist ein nicht migrierendes Gleitmittel zugesetzt. Die gegenüberliegende Deckschicht, welche mit dem Kaltsiegelkleber beschichtet wird, ist aus einem Ethylen-Propylen-Copolymeren aufgebaut, welches zur Verbesserung der Kaltsiegelkleberhaftung coronabehandelt ist. Die Haftung der Kaltsiegelkleber sowie die Siegeleigenschaften des Kaltsiegelklebers sind verbesserungsbedürftig.

US 6,022,612 beschreibt ebenfalls eine mehrschichtige biaxial orientierte Polypropylenfolie mit einer Deckschicht für Kaltsiegelbeschichtungen. Diese Deckschicht ist aus einem Blend aus Polyolefin und einem Blockcopolymer. Blockcopolymere sind beispielsweise Styrol-Isoprene-Styrol Blockcopolymere oder Styrol-Butadien-Styrol Blockcopolymere. Diese Deckschicht weist eine matte Optik, aber

-3-

eine gute Haftung der Kalsiegelkleber auf. Die Folien haben auf Grund der Deckschichtmischung eine erhöhte Trübung, die nicht für alle Anwendungen akzeptiert wird.

US 5,981,047 beschreibt ebenfalls eine matte Folie für Kalsiegelkleber-anwendungen. Die Folie weist eine Release-Deckschicht auf, welche aus einem Blend aufgebaut ist. Eine wesentliche Komponente dieses Blend ist ein Ethylen-Butylen-Copolymer.

US 6,074,731 beschreibt eine mehrschichtige Folie mit einer Deckschicht für Kalsiegelbeschichtungen, die aus einem Blend zweier Komponenten besteht. Eine Komponente des Blends ist ein HDPE. Die zweite Blendkomponente ist ein Polyisobutylen. Diese Deckschichten sollen eine gute Haftung gegenüber Kalsiegelklebern aufweisen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, eine biaxial orientierte Polypropylenfolie zur Verfügung zu stellen, welche für Kalsiegelkleber-Anwendungen besonders gut geeignet ist. Die Folie soll eine Oberfläche aufweisen, welche mit einem Kalsiegelkleber versehen werden kann und eine gute Haftung gegenüber dem Kalsiegelkleber aufweist. Des weiteren soll der Kalsiegelkleber eine gute Siegelfestigkeit gegen sich selbst aufweisen.

Andere Folieneigenschaften, die im Hinblick auf die Verwendung als Verpackungsfolie gefordert sind, dürfen nicht nachteilig beeinflusst werden. Die Folie soll einen hohen Glanz, keine optischen Defekte in Form von Stippen oder Blasen, einen störungsfreien Lauf auf schnellaufenden Verpackungsmaschinen und eine niedrige Folientrübung aufweisen.

Diese Aufgabe wird durch eine mehrschichtige transparente biaxial orientierte Polypropylenfolie aus einer Basisschicht und mindestens einer ersten Deckschicht

gelöst, deren kennzeichnende Merkmale darin zu sehen sind, daß die Basisschicht ein Kohlenwasserstoffharz enthält und die Oberfläche der ersten Deckschicht eine Kalsiegelkleberbeschichtung aufweist.

Die Basisschicht der Folie enthält im allgemeinen 80 bis <100 Gew.-%, insbesondere 85 bis 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Basisschicht, Propylenpolymer.

Im allgemeinen enthält das Propylenpolymer mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise 94 bis 100 Gew.-%, insbesondere 98 bis 100 Gew.-%, Propylen. Der entsprechende Comonomergehalt von höchstens 10 Gew.-%, bzw. 0 bis 6 Gew.-% bzw. 0 bis 2 Gew.-% besteht, wenn vorhanden, im allgemeinen aus Ethylen. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich jeweils auf das Propylenpolymere.

Bevorzugt sind isotaktische Propylenhomopolymere mit einem Schmelzpunkt von 140 bis 170°C, vorzugsweise von 155 bis 165°C, und einen Schmelzflußindex (Messung DIN 53 735 bei 21,6 N Belastung und 230 °C) von 1,0 bis 10 g/10 min, vorzugsweise von 1,5 bis 6,5 g/10 min. Der n-heptanlösliche Anteil des Polymeren beträgt im allgemeinen 1 - 10 Gew.-%, vorzugsweise 2-5 Gew.-% bezogen auf das Ausgangspolymere. Die Molekulargewichtsverteilung des Propylenpolymeren kann in breiten Grenzen variieren. Das Verhältnis des Gewichtsmittels M_w zum Zahlenmittel M_n liegt im allgemeinen zwischen 1 und 15.

Es ist erfindungswesentlich, daß die Basisschicht ein Kohlenwasserstoffharz (im englischen auch als 'hard resin' bezeichnet) enthält, vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 8 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Basisschicht enthält.

Als Kohlenwasserstoffharze kommen grundsätzlich synthetische Harze oder Harze

natürlichen Ursprungs in Frage, die im allgemeinen teilweise oder vollständig hydriert sind. Der Erweichungspunkt der Harze liegt im allgemeinen über 80 °C (gemessen nach DIN 1995-U4 bzw. ASTM E-28), wobei solche Harze mit einem Erweichungspunkt von 100 bis 180 °C, insbesondere 110 bis 160 °C, bevorzugt sind. Im allgemeinen haben die Kohlenwasserstoffharze ein mittleres Molekulargewicht M_n zwischen 500 und 2500 (M_w 500 bis 3000) und unterscheiden sich damit von langkettigen hochmolekularen Polymeren, deren M_w (Gewichtsmittel) im allgemeinen in der Größenordnung von 10.000 bis mehreren 100.000 liegt. Darüber hinaus sind Harze amorphe Substanzen, die bei Raumtemperatur glasartig und brüchig sind, weshalb man sie auch als hard resin bezeichnet. Auf Grund dieser Charakteristika sind Harze von Polymeren, insbesondere von Propylenpolymeren, Polyethylenen und ähnlichen hochmolekularen Substanzen verschieden. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sind insbesondere Harze mit einem M_w von 600 bis 1200 und einem Erweichungspunkt von 100 bis 140°C bevorzugt.

Kohlenwasserstoffharze umfassen im Sinne der vorliegenden Erfindung beispielsweise Erdölharze (Petroleumharze), Styrolharze, Cyclopentadienharze und Terpenharze (diese Harze sind in Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie, 4. Auflage, Band 12, Seiten 525 bis 555, beschrieben).

Die Erdölharze sind solche Kohlenwasserstoffharze, die durch Polymerisation von tiefzersetzten (deep-decomposed) Erdölmaterialien in Gegenwart eines Katalysators hergestellt werden. Diese Erdölmaterialien enthalten gewöhnlich ein Gemisch von harzbildenden Substanzen wie Styrol, Methylstyrol, Vinyltoluol, Inden, Methylinde, Butadien, Isopren, Piperylen und Pentylen. Die Styrolharze sind Homopolymere von Styrol oder Copolymere von Styrol mit anderen Monomeren wie Methylstyrol, Vinyltoluol und Butadien. Die Cyclopentadienharze sind Cyclopentadienhomopolymere oder Cyclopentadiencopolymere, die aus Kohlenteerdestillaten und zerlegtem Erdölgas

erhalten werden. Diese Harze werden hergestellt, indem die Materialien, die Cyclopentadien enthalten, während einer langen Zeit bei hoher Temperatur gehalten werden. In Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur können Dimere, Trimere oder Oligomere erhalten werden.

Die Terpenharze sind Polymerisate von Terpenen, d. h. Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$, die in fast allen etherischen Ölen oder ölhaltigen Harzen von Pflanzen enthalten sind, und phenolmodifizierte Terpenharze. Als spezielle Beispiele der Terpene sind Pinen, α -Pinen, Dipenten, Limonen, Myrcen, Camphen und ähnliche Terpene zu nennen. Bei den Kohlenwasserstoffharzen kann es sich auch um die sogenannten modifizierten Kohlenwasserstoffharze handeln. Die Modifizierung erfolgt im allgemeinen durch Reaktion der Rohstoffe vor der Polymerisation, durch Einführung spezieller Monomere oder durch Reaktion des polymerisierten Produkts, wobei insbesondere Hydrierungen oder Teilhydrierungen vorgenommen werden.

Als Kohlenwasserstoffharze werden außerdem Styrolhomopolymerisate, Styrolcopolymerisate, Cyclopentadienhomopolymerisate, Cyclopentadiencopolymerisate und/oder Terpenpolymerisate mit einem Erweichungspunkt von jeweils oberhalb 135 °C eingesetzt (bei den ungesättigten Polymerisaten ist das hydrierte Produkt bevorzugt). Ganz besonders bevorzugt werden die Cyclopentadienpolymerisate mit einem Erweichungspunkt von mindestens 140 °C oder Copolymerisate aus α -Methylstyrol und Vinyltoluol mit einem Erweichungspunkt von 120 bis 150 °C in der Basisschicht eingesetzt.

Zusätzlich zu der erfindungswesentlichen Komponente Harz kann die Basisschicht übliche Additive enthalten, vorzugsweise Neutralisationsmittel und Stabilisatoren, sowie gegebenenfalls zusätzlich Antistatika und/oder Gleitmittel in jeweils wirksamen Mengen, wobei der Basisschicht jedoch keine vakuoleninizierenden Füllstoffen oder Pigmente zugesetzt werden, da die Basisschicht transparent sein soll.

Bevorzugte Antistatika sind Alkali-alkansulfonate und/oder die im wesentlichen geradkettigen und gesättigten aliphatischen, tertiären Amine mit einem aliphatischen Rest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, die mit ω -Hydroxy-(C₁-C₄)-alkyl-Gruppen substituiert sind, wobei N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-alkylamine mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, im Alkylrest besonders geeignet sind. Die wirksame Menge an Antistatikum liegt im Bereich von 0,05 bis 0,5 Gew.-%. Des weiteren kann Glycerinmonostearat in einer Menge von 0,03 % bis 0,5 % als Antistatikum eingesetzt.

Gleitmittel sind höhere aliphatische Säureamide, höhere aliphatische Säureester, Wachse und Metallseifen. Die wirksame Menge an Gleitmittel liegt im Bereich von 0,01 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 1 Gew.-%. Besonders geeignet ist der Zusatz von höheren aliphatischen Säureamiden im Bereich von 0,01 bis 0,25 Gew.-% in der Basisschicht. Ein insbesondere geeignetes aliphatisches Säureamid ist Erucasäureamid.

Als Stabilisatoren können die üblichen stabilisierend wirkenden Verbindungen für Ethylen-, Propylen- und andere α -Olefinpolymere eingesetzt werden. Deren Zusatzmenge liegt zwischen 0,05 und 2 Gew.-%. Besonders geeignet sind phenolische Stabilisatoren, Alkali-/Erdalkalistearate und/oder Alkali-/Erdalkalicarbonate. Phenolische Stabilisatoren werden in einer Menge von 0,1 bis 0,6 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 0,3 Gew.-%, und mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol bevorzugt. Pentaerythrityl-

Tetrakis-3-(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxy-phenyl)-Propionat oder 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxybenzyl)benzol sind besonders vorteilhaft.

Neutralisationsmittel sind vorzugsweise Dihydrotalcit, Calciumstearat und/oder Calciumcarbonat einer mittleren Teilchengröße von höchstens 0,7 μm , einer absoluten Teilchengröße von kleiner 10 μm und einer spezifischen Oberfläche von mindestens 40 m^2/g .

Die vorstehenden Angaben in % beziehen sich jeweils auf das Gewicht der Basisschicht.

Die erfindungsgemäße Polypropylenfolie umfasst mindestens eine Deckschicht im allgemeinen aus Propylenpolymeren. Geeignet sind Propylenhomopolymer oder Propylenmischpolymerisate, welche zum überwiegenden Teil Propylen enthalten. Im allgemeinen enthält die Deckschicht mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise 85 bis 100 Gew.-%, insbesondere 95 - <100 Gew.-%, an Propylenpolymeren, bezogen auf das Gewicht der Deckschicht.

Isotaktische Propylenhomopolymere haben im allgemeinen einen Schmelzpunkt von 140 bis 170 °C, vorzugsweise von 155 bis 165 °C, und einen Schmelzflußindex (Messung DIN 53 735 bei 21,6 N Belastung und 230 °C) von 1,0 bis 10 g/10 min, vorzugsweise von 1,5 bis 6,5 g/10 min. Der n-heptanlösliche Anteil des Propylenhomopolymers beträgt im allgemeinen 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2-5 Gew.-% bezogen auf das Ausgangspolymer.

Propylenmischpolymerisate enthalten überwiegend Propyleneinheiten, vorzugsweise in einer Menge von mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Propylen- oder Propylen-terpolymer. Als Comonomere sind Butylen oder Ethylen

bevorzugt, deren Anteil entsprechend bis zu 20 Gew.-% beträgt. Beispiele für bevorzugte Propylenco- oder Propylenterpolymere sind statistische Ethylen-Propylen-Copolymere mit einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2,5 bis 8 Gew.-%, oder statistische Propylen-Butylen-1-Copolymere mit einem Butylengehalt von 2 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymeren, oder statistische Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymere mit einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, und einem Butylen-1-Gehalt von 2 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Terpolymeren, oder ein Blend oder eine Mischung aus den genannten Propylenco- oder Propylenterpolymeren, wobei ein Blend aus einem Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymeren und einem Propylen-Butylen-1-Copolymeren mit einem Ethylengehalt von 0,1 bis 7 Gew.-% und einem Propylengehalt von 50 bis 90 Gew.-% und einem Butylen-1-Gehalt von 10 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerblends, besonders bevorzugt ist.

Die in der Deckschicht eingesetzten vorstehend beschriebenen Co- und/oder Terpolymeren weisen im allgemeinen einen Schmelzflußindex von 1,5 bis 30 g/10 min, vorzugsweise von 3 bis 15 g/10 min, auf. Der Schmelzpunkt liegt im Bereich von 120 bis 140 °C. Das vorstehend beschriebene Blend aus Co- und Terpolymeren hat einen Schmelzflußindex von 5 bis 9 g/10 min und einen Schmelzpunkt von 120 bis 150 °C. Alle vorstehend angegebenen Schmelzflußindices werden bei 230 °C und einer Kraft von 21,6 N (DIN 53 735) gemessen.

Gegebenenfalls können der Deckschicht die vorstehend für die Basisschicht beschriebenen Additive zugesetzt werden, worunter Antistatika, Neutralisationsmittel, und/oder Stabilisatoren, sowie Antiblockmittel bevorzugt werden. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich dann entsprechend auf das Gewicht der Deckschicht.

Geeignete Antiblockmittel sind anorganische Zusatzstoffe wie Siliciumdioxid, Calciumcarbonat, Magnesiumsilicat, Aluminiumsilicat, Calciumphosphat und dergleichen und/oder unverträgliche organische Polymerisate wie Polyamide, Polyester, Polycarbonate und dergleichen, bevorzugt werden Benzoguanamin-formaldehyd-Polymere, Siliciumdioxid und Calciumcarbonat. Die wirksame Menge an Antiblockmittel liegt im Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 Gew.-%. Die mittlere Teilchengröße liegt zwischen 1 und 6 μm , insbesondere 2 und 5 μm , wobei Teilchen mit einer kugelförmigen Gestalt, wie in der EP-A-0 236 945 und der DE-A-38 01 535 beschrieben, besonders geeignet sind.

Es wurde gefunden, daß sich eine harzmodifizierte Folie besonders vorteilhaft für eine Beschichtung mit Kaltsiegelkleber verwenden läßt. Durch die Modifikation der Basisschicht mit einem Kohlenwasserstoffharz wird die Haftung des Kaltsiegelklebers auf der Oberfläche der Deckschicht deutlich verbessert. Auch die Siegelnahtfestigkeit des Kaltsiegelklebers ist gegenüber Folien ohne Zusatz von Kohlenwasserstoffharz wesentlich höher. Wenngleich die Verwendung von Harzen zur Modifizierung von Folieneigenschaften an sich bekannt, war es überraschend, daß derartige harzmodifizierte Folien eine bessere Kaltsiegelkleberhaftung und -siegelung aufweisen.

Die erfindungsgemäße Folie umfaßt mindestens die vorstehend beschriebene Basisschicht und eine erste Deckschicht, welche bei der erfindungsgemäßen Verwendung mit Kaltsiegelkleber versehen wird. Im allgemeinen muß die gegenüberliegende Oberfläche der Folie eine Release Wirkung gegenüber dem Kaltsiegelkleber aufweisen, damit, z.B. beim Aufwickeln der Folie zu einer Rolle, der Kaltsiegelkleber nicht mit dieser zweiten Oberfläche verklebt. Dieser Release kann beispielsweise durch eine zweite gegenüberliegende Deckschicht realisiert werden, bei welcher man durch eine geeignete Rezepturierung den Release gegenüber dem

Kaltsiegelkleber sicherstellt, beispielsweise durch Zusatz von Wachs. Es ist jedoch auch möglich die Oberfläche der gegenüberliegenden zweiten Deckschicht oder die Oberfläche der Basisschicht mit einem Releaselack zu versehen oder diese Oberfläche gegen eine weitere Release Folie zu laminieren. Geeignete Release Schichten oder Techniken sind im Stand der Technik bekannt.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist auf der gegenüberliegenden Oberfläche der Basisschicht eine zweite Deckschicht angebracht, wobei Aufbau, Dicke und Zusammensetzung einer zweiten Deckschicht unabhängig von der bereits vorhandenen ersten Deckschicht gewählt werden können. Die zweite Deckschicht kann grundsätzlich aus den gleichen für die erste Deckschicht beschriebenen Propylenpolymeren aufgebaut sein, gegebenenfalls können auch andere polyolefinische Polymere und Polymermischungen ausgewählt werden.

Die Dicke der ersten Deckschicht/en ist im allgemeinen größer als $0,1\text{ }\mu\text{m}$ und liegt vorzugsweise im Bereich von $0,3$ bis $3\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere $0,4$ bis $1,5\text{ }\mu\text{m}$. Die Dicke der zweiten Deckschicht liegt in einer ähnlichen Größenordnung, vorzugsweise $0,5$ bis $2\text{ }\mu\text{m}$. Die Gesamtdicke der erfindungsgemäßen Polypropylenfolie kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Einsatz. Sie beträgt vorzugsweise 4 bis $60\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere 5 bis $30\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise 6 bis $25\text{ }\mu\text{m}$, wobei die Basisschicht der Differenz zwischen Gesamtfoliendicke und Dicke der Deckschichten entspricht.

Erfindungsgemäß wird die Folie auf der Oberfläche der ersten Deckschicht mit Kaltsiegelkleber versehen. Kaltsiegelkleberschichten unterscheiden sich prinzipiell von Heißsiegelschichten darin, daß die Siegelung bei Raumtemperatur nur durch Anwendung von Druck erfolgt. Dadurch erfährt das Packgut keinerlei Temperaturbelastung. Die Kaltsiegelkleber erfordern keine Aktivierung durch Wasser,

Lösemittel oder Wärme. Kaltsiegelkleber sind an sich im Stand der Technik bekannt und basieren beispielsweise auf synthetischem oder künstlichem Latex oder Kautschuk, Polyurethanen oder Acrylpolymeren. Diese Substanzen werden aus geeigneten, gegebenenfalls wässrigen Lösungen auf die Folienoberfläche aufgetragen. Alle üblichen Auftragsverfahren für Kaltsiegelkleber sind geeignet, wie beispielsweise Tiefdruck. Zahlreiche Patentschriften beschreiben Kaltsiegelkleber und verbesserte Zusammensetzungen sowie die entsprechenden Auftragsverfahren; beispielsweise in US 3,740,366, US 3,299,010, US 4,012,560, US 4,387,172, US 4,889,884, US 4,902,370, 4,810,745, US 4,902,370 oder US 4,851,459. Je nach vorgesehenem Anwendungszweck kann der Kaltsiegelkleber in Teilbereichen oder vollflächig aufgetragen werden. Gegebenenfalls kann die Oberfläche der zu beschichtenden Deckschicht zur Verbesserung der Kaltsiegelkleberhaftung vor dem Auftrag des Klebers mittels Corona, Flamme oder Plasma vorbehandelt werden.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polypropylenfolie nach dem an sich bekannten Coextrusionsverfahren.

Im Rahmen dieses Verfahrens wird so vorgegangen, daß die den einzelnen Schichten der Folie entsprechenden Schmelzen durch eine Flachdüse coextrudiert werden, die so erhaltene Folie zur Verfestigung auf einer oder mehreren Walze/n abgezogen wird, die Folie anschließend biaxial gestreckt (orientiert), die biaxial gestreckte Folie thermofixiert und gegebenenfalls an der zur Behandlung vorgesehenen Oberflächenschicht corona- oder flammbehandelt wird.

Die biaxiale Streckung (Orientierung) wird im allgemeinen aufeinanderfolgend durchgeführt, wobei die aufeinanderfolgende biaxiale Streckung, bei der zuerst längs (in Maschinenrichtung) und dann quer (senkrecht zur Maschinenrichtung) gestreckt wird, bevorzugt ist.

Zunächst wird wie beim Coextrusionsverfahren üblich das Polymere bzw. die Polymermischung der einzelnen Schichten in einem Extruder komprimiert und verflüssigt, wobei die gegebenenfalls zugesetzten Additive bereits im Polymer bzw. in der Polymermischung enthalten sein können. Die Schmelzen werden dann gleichzeitig durch eine Flachdüse (Breitschlitzdüse) gepreßt, und die ausgepreßte mehrschichtige Folie wird auf einer oder mehreren Abzugswalzen abgezogen, wobei sie abkühlt und sich verfestigt.

Die so erhaltene Folie wird dann längs und quer zur Extrusionsrichtung gestreckt, was zu einer Orientierung der Molekülketten führt. Das Längsstrecken wird man zweckmäßigerweise mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnellaufender Walzen durchführen und das Querstrecken mit Hilfe eines entsprechenden Kluppenrahmens. Die Längsstreckungsverhältnisse liegen im Bereich von 4 bis 8 vorzugsweise 5 bis 6. Die Querstreckverhältnisse liegen im Bereich von 5 bis 10, vorzugsweise 7 bis 9.

An die biaxiale Streckung der Folie schließt sich ihre Thermofixierung (Wärmebehandlung) an, wobei die Folie etwa 0,1 bis 10 s lang bei einer Temperatur von 100 bis 160 °C gehalten wird. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise mit einer Aufwickeleinrichtung aufgewickelt.

Es hat sich als besonders günstig erwiesen, die Abzugswalze oder -walzen, durch die die ausgepreßte Folie abgekühlt und verfestigt wird, durch einen Heiz- und Kühlkreislauf bei einer Temperatur von 10 bis 100 °C, vorzugsweise 20 bis 50°C, zu halten.

Die Temperaturen, bei denen Längs- und Querstreckung durchgeführt werden, können

in einem relativ großen Bereich variieren und richten sich nach den gewünschten Eigenschaften der Folie. Im allgemeinen wird die Längsstreckung vorzugsweise bei 80 bis 150 °C und die Querstreckung vorzugsweise bei 120 bis 170 °C durchgeführt.

Bevorzugt wird/werden nach der biaxialen Streckung eine oder beide Oberfläche/n der Folie nach einer der bekannten Methoden corona- oder flammbehandelt. Die Behandlungsintensität liegt im allgemeinen im Bereich von 37 bis 50 mN/m, vorzugsweise 39 bis 45 mN/m.

Bei der Coronabehandlung wird zweckmäßigerweise so vorgegangen, daß die Folie zwischen zwei als Elektroden dienenden Leiterelementen hindurchgeführt wird, wobei zwischen den Elektroden eine so hohe Spannung, meist Wechselspannung (etwa 5 bis 20 kV und 5 bis 30 kHz), angelegt ist, daß Sprüh- oder Coronaentladungen stattfinden können. Durch die Sprüh- oder Coronaentladung wird die Luft oberhalb der Folienoberfläche ionisiert und reagiert mit den Molekülen der Folienoberfläche, so daß polare Einlagerungen in der im wesentlichen unpolaren Polymermatrix entstehen.

Für eine Flammbehandlung mit polarisierter Flamme (vgl. US-A-4,622,237) wird eine elektrische Gleichspannung zwischen einem Brenner (negativer Pol) und einer Kühlwalze angelegt. Die Höhe der angelegten Spannung beträgt zwischen 400 und 3 000 V, vorzugsweise liegt sie im Bereich von 500 bis 2 000 V. Durch die angelegte Spannung erhalten die ionisierten Atome eine erhöhte Beschleunigung und treffen mit größerer kinetischer Energie auf die Polymeroberfläche. Die chemischen Bindungen innerhalb des Polymermoleküls werden leichter aufgebrochen, und die Radikalbildung geht schneller vonstatten. Die thermische Belastung des Polymeren ist hierbei weitaus geringer als bei der Standardflammbehandlung, und es können Folien erhalten werden, bei denen die Siegeleigenschaften der behandelten Seite sogar besser sind als diejenigen der nicht behandelten Seite.

Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Meßmethoden benutzt:

Schmelzflußindex

Der Schmelzflußindex wurde nach DIN 53 735 bei 21,6 N Belastung und 230 °C gemessen.

Schmelzpunkt

DSC-Messung, Maximum der Schmelzkurve, Aufheizgeschwindigkeit 20 °C/min.

Trübung

Die Trübung der Folie wurde nach ASTM-D 1003-52 gemessen.

Glanz

Der Glanz wurde nach DIN 67 530 bestimmt. Gemessen wurde der Reflektorwert als optische Kenngröße für die Oberfläche einer Folie. Angelehnt an die Normen ASTM-D 523-78 und ISO 2813 wurde der Einstrahlwinkel mit 60° oder 85° eingestellt. Ein Lichtstrahl trifft unter dem eingestellten Einstrahlwinkel auf die ebene Prüffläche und wird von dieser reflektiert bzw. gestreut. Die auf den photoelektronischen Empfänger auffallenden Lichtstrahlen werden als proportionale elektrische Größe angezeigt. Der Meßwert ist dimensionslos und muß mit dem Einstrahlwinkel angegeben werden.

Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung wurde mittels der sogenannten Tintenmethode (DIN 53 364) bestimmt.

Reibung

Die Reibung wird nach DIN 53375 gemessen.

Viskosität

Die Viskosität wird nach DIN 53018, bzw. nach DIN 53019 bestimmt

Kaltsiegelnahtfestigkeit

Zur Bestimmung der Kaltsiegelnahtfestigkeit werden zwei kaltsiegelbeschichtete Oberflächen gegeneinander "gesiegelt". Hierbei werden zwei 15mm breite Folienstreifen übereinandergelegt und bei Raumtemperatur und einer Siegelzeit von 0,5 sec und einem Siegeldruck von 30 N/cm² in einem Siegelgerät HSG der Firma Brugger verpreßt. Anschließend werden die beiden Streifen nach der T-Peel Methode auseinander gezogen. Hierbei wird in üblicher Weise das Kraft-Weg Diagramm beim Peelen gemessen. Als Einreißfestigkeit wird die maximale Kraft vor dem Einreißen der gesiegelten Probe angegeben.

Kaltsiegelschichtverankerung

Die Verankerung der Kaltsiegelschicht auf der Folienoberfläche wird mittels eines Klebestreifentest untersucht. Hierfür wird ein Klebeband (z.B. der Fa. Scotch) auf die Kaltsiegelschicht aufgedrückt. Anschließend wird in einer Zugprüfmaschine das Klebeband von der kaltsiegelbeschichteten Folie wieder abgezogen, wobei in üblicher Weise das Kraft-Weg Diagramm beim Abziehen gemessen wird. Bei einer vollständigen Übertragung der Kaltsiegelkleberschicht auf das Klebeband entspricht die Kraft, die zum Abziehen von Klebeband und Kaltsiegelschicht erforderlich ist, der Verankerung der Kaltsiegelschicht.

Die Erfindung wird nun an Hand von Beispielen erläutert:

Beispiel 1

Es wurde durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine transparente dreischichtige Folie mit beidseitigen Deckschichten mit einer Gesamtdicke von 20 µm hergestellt. Die Deckschichten hatten eine Dicke von jeweils 0,6 µm.

Basisschicht:

87,79 Gew.-%	isotaktisches Propylenhomopolymer mit einem Schmelzpunkt von 163 °C und einem Schmelzflußindex von 3,4 g/10min.
12,0 Gew.-%	Kohlenwasserstoffharz mit einem Erweichungspunkt von 120 °C und einem mittleren Molekulargewicht Mw von 1000
0,15 Gew.-%	N,N-bis-ethoxyalkylamin (Antistatikum)
0,06 Gew.-%	Erucasäureamid

Deckschicht 1:

ca. 99,67 Gew.-%	statistische Ethylen-Propylen-Butylen-Terpolymer mit einem Ethylengehalt von 3 Gew.-% und einem Butylengehalt von 7 Gew.-% (Rest Propylen)
0,33 Gew.-%	SiO ₂ als Antiblockmittel mit einer mittleren Teilchengröße von 2 µm

Deckschicht 2:

ca. 99,37 Gew.-%	statistische Ethylen-Propylen-Copolymer mit einem Ethylengehalt von ca. 4,5 Gew.-% und einem Erweichungspunkt von ca. 130 °C
0,33 Gew.-%	SiO ₂ als Antiblockmittel mit einer mittleren Teilchengröße von 2 µm
0,30 Gew.-%	Polyethylenwachs mit einem mittleren Molekulargewicht Mn von 1000

Die Herstellungsbedingungen in den einzelnen Verfahrensschritten waren:

Extrusion:	Temperaturen	Basisschicht:	260 °C
		Deckschichten:	240 °C
		Temperatur der Abzugswalze:	20 °C
Längsstreckung:	Temperatur:		110 °C
	Längsstreckverhältnis:		5,5
Querstreckung:	Temperatur:		160 °C
	Querstreckverhältnis:		9
Fixierung:	Temperatur:		140 °C
	Konvergenz:		20 %

Bei dem Querstreckverhältnis $\lambda_Q = 9$ handelt es sich um einen Effektivwert. Dieser Effektivwert berechnet sich aus der Endfolienbreite B, reduziert um die zweifache Säumstreifenbreite b, dividiert durch die Breite der längsgestreckten Folie C, ebenfalls um die zweifache Säumstreifenbreite b reduziert.

Beispiel 2

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 wurde der Harzgehalt in der Basisschicht von 12 auf 8 Gew.-% reduziert. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Beispiel 1 nicht geändert.

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 enthielt die Folie jetzt in der Basisschicht kein Kohlenwasserstoffharz. Die

-19-

übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Beispiel 1 nicht geändert.

Alle Folien nach den Beispielen und dem Vergleichsbeispiel wurden im Tiefdruckverfahren auf der Oberfläche der Deckschicht 1 mit einem Kaltsiegelkleber C2881 der Fa. Bostik Findley beschichtet. Die Eigenschaften der Folien nach den Beispielen und dem Vergleichsbeispiel sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt:

TABELLE:

Beispiele	Harzgehalt in Basisschicht Gew.-%	Verankerung des Kaltsiegelkleber N/15mm	Siegelfestigkeit des N/15mm
B1	12	4,5	4,3
B2	8	4,3	4,3
VB1	0	3,5	3,0

B = Beispiel; VB = Vergleichsbeispiel

Patentansprüche

1. Mehrschichtige transparente biaxial orientierte Polypropylenfolie aus einer Basisschicht und mindestens einer ersten Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht ein Kohlenwasserstoffharz und die Deckschicht auf ihrer äußeren Oberfläche eine Kalsiegelkleberbeschichtung aufweist.
2. Polypropylenfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht ein isotaktisches Polypropylen mit einem Schmelzpunkt von 155 – 165°C enthält.
3. Polypropylenfolie gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht das Kohlenwasserstoffharz in einer Menge von 5 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Basisschicht enthält.
4. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenwasserstoffharz ein nichthydriertes Styrolpolymerisat, ein Methylstyrol-Styrol-Copolymerisat, ein Pentadien- bzw. Cyclopentadiencopolymerisat, ein α - oder β -Pinen-Polymerisat, Kolophonium oder Kolophoniumderivate oder Terpenpolymerisate und hydrierte Verbindungen hiervon bzw. ein hydriertes α -Methylstyrol-Vinyltoluol-Copolymerisat oder gegebenenfalls Mischungen von diesen enthält.
5. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Kohlenwasserstoffharz einen Erweichungspunkt von 100 bis 160°C aufweist.

6. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Deckschicht aus isotaktischem Propylenhomopolymer, Propylen-Copolymeren oder Propylenterpolymeren oder aus Mischungen dieser Polymeren aufgebaut ist, wobei die Propylenco- und -
5 terpolymeren einen Propylengehalt von mindestens 80 Gew.-% bezogen auf das polymere aufweisen. .

7. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der ersten Deckschicht mittels
10 Corona, Plasma oder Flamme vorbehandelt ist.

8. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß auf der gegenüberliegenden Oberfläche der Basisschicht eine zweite Deckschicht aus polyolefinischen Polymeren angebracht
15 ist ist.

9. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß auf der, der ersten Deckschicht gegenüberliegenden Oberfläche eine Release-Schicht als Außenschicht aufgebracht ist,
20 deren Oberfläche gegenüber Kaltsiegelbeschichtungen eine geringe Haftung aufweist.

10. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Release Schicht ein Release Lack, eine
25 Releasefolie oder eine zweite coextrudierte Deckschicht ist.

11. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht Antistatikum, vorzugsweise

-22-

tertiäres aliphatisches Amin, enthält.

12. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet, daß alle Schichten der Folie Neutralisationsmittel und
5 Stabilisator enthalten.

13. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, daß die erste Deckschicht Antiblockmittel enthält.

10 14. Verfahren zur Herstellung einer Polypropylenfolie nach einem der
Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung der biaxial
orientierten Folie mit dem Kaltsiegelkleber im Tiefdruckverfahren erfolgt

15



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP2004/003752

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09J/02 B32B27/32 B32B27/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 00/61679 A (APPLIED EXTRUSION TECHNOLOGIES) 19 October 2000 (2000-10-19) abstract pages 3-7 page 10; claims	1-7, 11-13 14
X Y	EP 1 164 007 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 19 December 2001 (2001-12-19) abstract page 4, line 1 - page 5, line 58 page 7, lines 12-44 page 8, lines 20-43; claims 1,5-7,18; figures; example 1	1-6, 11-13 14
X Y	US 5 482 780 A (WILKIE ANDREW F ET AL) 9 January 1996 (1996-01-09) abstract column 3, line 19 - column 4, line 31	1-3,5-13 14
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 July 2004

Date of mailing of the international search report

12/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meier, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/003752

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
Y	DE 197 07 181 A (BEIERSDORF AG) 27 August 1998 (1998-08-27) column 2, lines 35-45 -----	14
Y	EP 0 594 016 A (BOETTCHER GMBH & CO FELIX) 27 April 1994 (1994-04-27) claims 2,3 -----	14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003752

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0061679	A	19-10-2000	WO 0061679 A1	19-10-2000
			AU 3745199 A	14-11-2000
EP 1164007	A	19-12-2001	EP 1164007 A1	19-12-2001
			AU 6175001 A	24-12-2001
			BR 0111595 A	15-04-2003
			CN 1436125 T	13-08-2003
			EP 1294563 A1	26-03-2003
			JP 2004503405 T	05-02-2004
			WO 0196113 A1	20-12-2001
			US 2003211281 A1	13-11-2003
US 5482780	A	09-01-1996	US 5489473 A	06-02-1996
			CA 2117573 A1	08-10-1995
			CA 2117574 A1	08-10-1995
DE 19707181	A	27-08-1998	DE 19707181 A1	27-08-1998
			EP 0860489 A2	26-08-1998
EP 0594016	A	27-04-1994	DE 4235586 A1	28-04-1994
			AT 133109 T	15-02-1996
			EP 0594016 A1	27-04-1994
			ES 2083813 T3	16-04-1996

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C09J7/02 B32B27/32 B32B27/06		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C09J B32B		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00/61679 A (APPLIED EXTRUSION TECHNOLOGIES) 19. Oktober 2000 (2000-10-19)	1-7, 11-13
Y	Zusammenfassung Seiten 3-7 Seite 10; Ansprüche	14
X	EP 1 164 007 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 19. Dezember 2001 (2001-12-19)	1-6, 11-13
Y	Zusammenfassung Seite 4, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 58 Seite 7, Zeilen 12-44 Seite 8, Zeilen 20-43; Ansprüche 1,5-7,18; Abbildungen; Beispiel 1	14
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 5. Juli 2004		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 12/07/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Meier, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/00375²

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	US 5 482 780 A (WILKIE ANDREW F ET AL) 9. Januar 1996 (1996-01-09)	1-3, 5-13
Y	Zusammenfassung Spalte 3, Zeile 19 - Spalte 4, Zeile 31	14
Y	DE 197 07 181 A (BEIERSDORF AG) 27. August 1998 (1998-08-27) Spalte 2, Zeilen 35-45	14
Y	EP 0 594 016 A (BOETTCHER GMBH & CO FELIX) 27. April 1994 (1994-04-27) Ansprüche 2,3	14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003752

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
WO 0061679	A	19-10-2000	WO		0061679 A1	19-10-2000	
			AU		3745199 A	14-11-2000	
EP 1164007	A	19-12-2001	EP		1164007 A1	19-12-2001	
			AU		6175001 A	24-12-2001	
			BR		0111595 A	15-04-2003	
			CN		1436125 T	13-08-2003	
			EP		1294563 A1	26-03-2003	
			JP		2004503405 T	05-02-2004	
			WO		0196113 A1	20-12-2001	
			US		2003211281 A1	13-11-2003	
US 5482780	A	09-01-1996	US		5489473 A	06-02-1996	
			CA		2117573 A1	08-10-1995	
			CA		2117574 A1	08-10-1995	
DE 19707181	A	27-08-1998	DE		19707181 A1	27-08-1998	
			EP		0860489 A2	26-08-1998	
EP 0594016	A	27-04-1994	DE		4235586 A1	28-04-1994	
			AT		133109 T	15-02-1996	
			EP		0594016 A1	27-04-1994	
			ES		2083813 T3	16-04-1996	